

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Norikazu NIIMI

Application No.: 10/728,956

Filed: December 8, 2003

Docket No.: 118002

For: SINTERED BODIES OF YTTRIUM-ALUMINUM GARNET, A METHOD OF  
PRODUCING THE SAME AND SINTERING AID THEREFOR



**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-373525 filed on December 25, 2002

Japanese Patent Application No. 2003-365837 filed on October 27, 2003

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

☒ are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

JAO:TJP/amo

Date: January 7, 2004

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>
--

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月25日

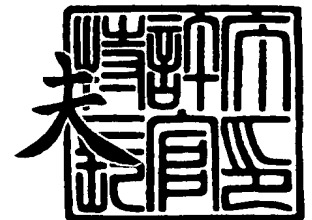
出願番号  
Application Number: 特願2002-373525  
[ST. 10/C]: [JP2002-373525]

出願人  
Applicant(s): 日本碍子株式会社

2003年11月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3093262

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00566

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03B 29/28  
C04B 35/44  
H01J 61/36

【発明の名称】 イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の製造方法、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼結助剤およびイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 新見 徳一

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097490

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082578

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103626

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の製造方法、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼結助剤およびイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造するのに際して、窒化アルミニウムを焼結助剤として使用することを特徴とする、イットリウム・アルミニウム・ガーネットの製造方法。

【請求項2】 前記イットリウム源化合物がイットリアであり、前記アルミニウム源化合物がアルミナであることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記イットリウム源化合物および前記アルミニウム源化合物におけるイットリウムとアルミニウムとのm o l 比率 (Y / A l) が0. 59 ~ 0. 62であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 前記イットリウム源化合物、前記アルミニウム源化合物および窒化アルミニウムにおけるイットリウムとアルミニウムとのm o l 比率 (Y / A l) が0. 590 ~ 0. 62であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項5】 イットリウム源化合物および前記アルミニウム源化合物におけるイットリウムとアルミニウムとのm o l 比率 (Y / A l) が0. 61 ~ 0. 63であり、前記イットリウム源化合物、前記アルミニウム源化合物および窒化アルミニウムにおけるイットリウムとアルミニウムとのm o l 比率 (Y / A l) が0. 59 ~ 0. 62であることを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項6】 前記イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体中に窒化アルミニウムが実質的に存在していないことを特徴とする、請求項1 ~ 5のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項7】 前記イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体中にA l O N 相が存在することを特徴とする、請求項1 ~ 6のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 8】請求項 1～7 のいずれか一つの請求項に記載の方法によって得られたことを特徴とする、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体。

【請求項 9】イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造する際の焼結助剤であって、窒化アルミニウムからなることを特徴とする、焼結助剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の製造方法、その焼結助剤および焼結体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イットリウム・アルミニウム・ガーネット ( $Y_3Al_5O_{12}$ : YAG) セラミックスは、可視部から赤外領域までの広範囲にわたって高い透光性を示す。このため、サファイヤ代替窓材、放電ランプ用発光管材料、耐食部材への適用が検討されている。

【0003】しかし、イットリウム・アルミニウム・ガーネットの融点は約 1950℃であり、高い焼結温度を必要とするために、製造コストの低減が難しい。このため、例えば特許文献 1 においては、アルミナ粉末とイットリア粉末とを混合し、焼結助剤として酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化珪素を添加し、成形し、1600～1850℃で焼成している。

【特許文献 1】

特開平 5-286761 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を、例えば高圧放電灯（メタルハライドランプや水銀灯等）の放電管として使用することを検討している。こうした高圧放電灯は、自動車用ヘッドランプやプロジェクタの光源として期待されている。なぜなら、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体は透光性が高いために、この焼結体から放電管を形成することによって、放電管内の放電アークを点光源として利用できるか

らである。

【0005】特許文献1に記載の焼結助剤を用いることで、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼成温度を低下させることは可能であった。しかし、これらの焼結助剤は、焼結体中に不純物として残存し、ハライドガスなどの腐食性ガスに対する耐蝕性が低下することがあった。具体的には、放電管の発光を長時間継続すると、透光性が徐々に低下してくる傾向が見られた。

【0006】本発明の課題は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼成温度を低温化させつつ、かつ焼結体の耐蝕性を向上させ、透光性の低下を防止することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造するのに際して、窒化アルミニウムを焼結助剤として使用することを特徴とする。

【0008】また、本発明は、前記の方法によって得られたことを特徴とする、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体に係るものである。

【0009】更に、本発明は、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造する際の焼結助剤であって、窒化アルミニウムからなることを特徴とする。

【0010】本発明者は、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造するのに際して、窒化アルミニウムを焼結助剤として添加することを想到した。窒化アルミニウムは、焼結時にアルミナと反応して液相を生成し、焼結を促進する作用を有する。しかも、窒化アルミニウムは、焼結の過程において、蒸発したり、あるいはガーネット相に化学変化したり、あるいは透光性や耐蝕性に影響しない結晶相に変化する。従って、ガーネットの耐蝕性や透光性の低下を防止することができる。

【0011】焼結過程における窒化アルミニウムの挙動は未だ明確ではないが、以下のような挙動をしているものと考えられる。

#### (1) 蒸発

$AlN + Al_2O_3$ 系は融点が $1830^{\circ}C$ まで低下する場合がある。焼成時の

最高温度が $1830^{\circ}\text{C}$ 以上になると、 $\text{AlN}$ が溶解し、蒸発する。 $\text{AlN}$ の蒸発の度合いは、焼成時の最高温度、最高温度での保持時間、雰囲気に応じて変化する。従って、 $\text{AlN}$ のほぼ全量を蒸発させることも可能であり、あるいは $\text{AlN}$ の蒸発量を微量に抑えることも可能である。

(2) ガーネット相への化学変化

$\text{AlN}$ が酸素と反応して $\text{Al}_2\text{O}_3$ をと $\text{N}_2$ とを生成し、 $\text{N}_2$ は雰囲気中に飛散する。生成した $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、更に $\text{Y}_2\text{O}_3$ と反応してイットリウム・アルミニウム・ガーネットに変化する。

(3) 化学変化し、化学的安定相として残留

$\text{AlN}$ が $\text{Al}_2\text{O}_3$ と反応し、 $\text{AlON}$  ( $\gamma$ 相) を生成する。 $\text{AlON}$  ( $\gamma$ 相) は、化学的に安定である。しかも $\text{AlON}$  ( $\gamma$ 相) は立方晶であり、光学的に等方的であるので、イットリウム・アルミニウム・ガーネットの透光性を損なうことなく、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の高い透光性を維持できる。

【0012】

【発明の実施の形態】 イットリウム源化合物、アルミニウム源化合物は、酸化物、あるいは、加熱後に酸化物を生成するような化合物を利用できる。こうした化合物としては、硫酸塩、硝酸塩等の塩類、アルコキシドを例示できる。

【0013】 焼結体の具体的な製造方法は限定されないが、以下を例示できる。

(1) イットリウム源化合物とアルミニウム源化合物とを混合し、仮焼してイットリウム・アルミニウム・ガーネットの仮焼体を生成させる。次いで仮焼体を粉碎して粉末とし、これに窒化アルミニウム粉末を添加し、混合し、焼成する。

(2) イットリウム源化合物、アルミニウム源化合物、窒化アルミニウム粉末を混合し、焼成する。

【0014】 (1) (2) において、混合物を成形することが好ましい。成形法としては、押出し成形、射出成形、プレス成形、ゲルキャスト法、ドクターブレード法を例示できる。

【0015】 焼結方法は、常圧焼結、ホットプレス、ホットアイソスタティックプレス法を例示できる。



【0016】特に好適な実施形態においては、アルミナ粉末とイットリア粉末とを混合し、アルコール等の有機溶媒又は蒸留水を加え、ポットミル中で混合する。この混合された粉末を減圧下又は常圧下で乾燥させる。得られた均一な混合粉末を、一軸プレスまたは冷間等方圧プレス等によって所定形状に成形する。次いで、成形体を1400～1550℃で仮焼し、イットリウム・アルミニウム・ガーネットからなる仮焼体を得る。次いで、仮焼体を粉碎し、窒化アルミニウム粉末を添加し、非水系溶媒および有機バインダーを添加し、ポットミル中で12～48時間混合する。この混合された粉末を減圧下又は常圧下で乾燥させる。得られた均一な混合粉末を、一軸プレスまたは冷間等方圧プレス等によって所定形状に成形する。この成形体を500～600℃で脱脂し、1600～1850℃の温度で5～100時間、非酸化性雰囲気（例えば水素ガス、真空、窒素雰囲気）中で焼成することによって、高密度イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を得る。

【0017】好適な実施形態においては、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物におけるイットリウムとアルミニウムとのmol比率（Y/A1）が0.59～0.62である。言い換えると、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物におけるイットリウムとアルミニウムとのmol比率（Y/A1）を、ほぼガーネット相における化学量論比とする。なお、イットリウムとアルミニウムとのMol比率（Y/A1）が0.59～0.62とは調製値を意味する。かかるmol比率とすることで、焼成後の焼結体においてもほぼガーネット相における化学量論組成物となる。これに対して窒化アルミニウムを添加し、窒化アルミニウム中のアルミニウム原子が焼結体中に残留すると、焼結体中ではイットリウムとアルミニウムとのmol比率（Y/A1）が略0.60を下回ることになり、最終生成物たる焼結体がYAG単相ではなくなってしまう。従って、本実施形態においては、窒化アルミニウムを、可能な限り多く蒸発させるようにする。

【0018】他の好適な実施形態においては、イットリウム源化合物、前記アルミニウム源化合物および窒化アルミニウムにおけるイットリウムとアルミニウムとのmol比率（Y/A1）が0.59～0.62である。言い換えると、イットリウム源化合物、アルミニウム源化合物および窒化アルミニウムの全体におけ

るイットリウムとアルミニウムとのmol比率 ( $Y/A1$ ) を、ほぼガーネット相における化学量論比とする。この場合には、 $A1N$ のほぼ全量がガーネット構成アルミニウム源に化学変化した場合には、焼結体におけるガーネットの組成が化学量論比となる。しかし、焼成過程において $A1N$ が蒸発したり、 $A1ON$ 相に変化したりすると、ガーネット相中でのアルミニウム比率が化学量論比に比べて低くなる。従って、 $A1N$ のほぼ全量をガーネット構成アルミニウム源に化学変化させることが好ましい。

【0019】他の好適な実施形態においては、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物におけるイットリウムとアルミニウムとのmol比率 ( $Y/A1$ ) が0.61~0.63であり、イットリウム源化合物、アルミニウム源化合物および窒化アルミニウムにおけるイットリウムとアルミニウムとのmol比率 ( $Y/A1$ ) が0.59~0.62である。

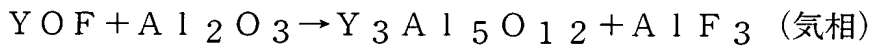
【0020】本実施形態において、窒化アルミニウムの全量が飛散したり、あるいは $A1ON$ に化学変化すると、 $A1ON$ 以外の焼結体中のイットリウムとアルミニウムとのmol比率 ( $Y/A1$ ) が0.59~0.62となる。これに対して、窒化アルミニウムの全量がガーネット構成アルミニウム源に変換されると、焼結体中のイットリウムとアルミニウムとのmol比率 ( $Y/A1$ ) が0.600~0.630となる。従って、窒化アルミニウムの一部が飛散したりあるいは $A1ON$ に化学変化するとともに、窒化アルミニウムの一部がガーネット相に化学変化した場合には、焼結体を構成するガーネット相の $A1/Y$ 比率をほぼ化学量論比とすることができる。

【0021】好適な実施形態においては、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体中に窒化アルミニウムが実質的に存在していない。窒化アルミニウム相が存在すると、透光性が低下する傾向があるためである。

【0022】また、好適な実施形態においては、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体中に $A1ON$ 相が存在する。 $A1ON$ 相は、ガーネット焼結体の透光性や耐蝕性に悪影響を与えない。

【0023】窒化アルミニウム相、 $A1ON$ 相の存在は、例えば透過型電子顕微鏡とEPMAの組合せによって確認することができる。

【0024】また、イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を製造するのに際して、 $YF_3$ を焼結助剤として利用でき、これによって焼成温度を例えば $1900^{\circ}C$ 以下に低減できる。焼成過程において、 $YF_3$ はアルミナと反応し、 $YOF$ を生成する。 $YOF$ は、更にアルミナと以下のように反応する。



【0025】このように、 $YF_3$ のうちYはガーネット相に取り込まれてしまい、Fは気相として蒸発してしまう。従って、焼結体中には、透光性や耐蝕性に影響を与えるような異相は生成しない。

【0026】

【実施例】（実施例1）

$Y_2O_3$ 粉末（「BB」（信越化学株式会社製））と $Al_2O_3$ 粉末（「UA-5100」（昭和電工株式会社製））とを混合し、混合粉末を $1500^{\circ}C$ で加熱し、イットリウム・アルミニウム・ガーネットからなる仮焼体を得る。この仮焼体を粉砕して粉末を得、 $AlN$ 粉末（「Fグレード」トクヤマ製）を外配で0.5重量%添加し、非水系溶媒とバインダーとを添加し、48時間樹脂ポット中でボールミル混合する。 $Y_2O_3$ 粉末、 $Al_2O_3$ 粉末および $AlN$ 粉末において、 $(Y/Al)$ （mol比）が0.600となるようにする。得られた混合物をゲルキャスト法で成形し、 $500 \sim 600^{\circ}C$ で脱脂し、非酸化性雰囲気中で $1850^{\circ}C$ で3時間焼成する。

【0027】得られた焼結体を加工し、直径10mm、厚さ1mmの円盤状試料を得る。この円盤状試料の直線透過率は65%である。石英アンブル中に円盤状試料、 $Dy-Tl-Na-I$ 系ハライドガスおよび水銀を封入し、 $1100^{\circ}C$ で2000時間加熱する。次いで試料をアンブルから取り出し、直線透過率を測定したところ、52%であった。焼結体中には窒化アルミニウム相は確認されない。

【0028】（比較例1）

実施例1と同様にして焼結体を製造する。ただし、焼結助剤は $SiO_2$ とし、添加量は外配で0.1重量%とする。 $Y_2O_3$ 粉末と $Al_2O_3$ 粉末との混合比

率は、ガーネット組成に対応する化学量論比とする。

【0029】得られた焼結体を加工し、直径10mm、厚さ1mmの円盤状試料を得る。この円盤状試料の直線透過率は63%である。石英アンプル中に円盤状試料、 $\text{Dy-Tl-Na-I}$ 系ハライドガスおよび水銀を封入し、1100℃で2000時間加熱する。次いで試料をアンプルから取り出し、直線透過率を測定したところ、15%であった。

【0030】（実施例2）

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末とを混合し、混合粉末を加熱し、イットリウム・アルミニウム・ガーネットからなる仮焼体を得る。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末との混合比率は、ガーネット組成に対応する化学量論比とする。この仮焼体を粉砕して粉末を得、 $\text{AlN}$ 粉末を添加し、非水系溶媒とバインダーとを添加し、ボールミル混合する。得られた混合物を成形し、500～600℃で脱脂し、非酸化性雰囲気中で焼成する。得られた焼結体中には窒化アルミニウム相は確認されず、 $\text{AlON}$ が確認された。

【0031】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼成温度を低温化させつつ、かつ焼結体の耐蝕性を向上させ、透光性の低下を防止することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 イットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体の焼成温度を低温化させつつ、かつ焼結体の耐蝕性を向上させ、透光性の低下を防止する。

【解決手段】 イットリウム源化合物およびアルミニウム源化合物からイットリウム・アルミニウム・ガーネット焼結体を焼結法によって製造するのに際して、窒化アルミニウムを焼結助剤として使用する。焼成過程において、窒化アルミニウムは、アルミナと反応し、液相を生成させ、焼結温度を低下させるものと思われる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 7 3 5 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社